

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-509838

(43) 公表日 平成10年(1998) 9月22日

(51) Int.Cl.⁸

H 0 1 M 10/44

識別記号

F I

H 0 1 M 10/44

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平8-517977
(86) (22) 出願日 平成7年(1995)11月29日
(85) 翻訳文提出日 平成9年(1997)5月30日
(86) 国際出願番号 PCT/CA95/00670
(87) 国際公開番号 WO96/17426
(87) 国際公開日 平成8年(1996)6月6日
(31) 優先権主張番号 08/352,040
(32) 優先日 1994年11月30日
(33) 優先権主張国 米国 (US)

(71) 出願人 3266991 マニトバ リミテッド
カナダ、アール3ジェイ 0ビー1 マニ
トバ、ウィニペグ、アシニボーネ アベニ
ユウ 2728

(72) 発明者 アーユー、ダグラス エフ
カナダ、アール3ジェイ 0ビー1 マニ
トバ、ウィニペグ、アシニボーネ アベニ
ユウ 2728

(72) 発明者 フェーデルマン、ウラジミール
カナダ、アール3ジー 2シー8 マニト
バ、ウィニペグ、カーラム クレセント
46

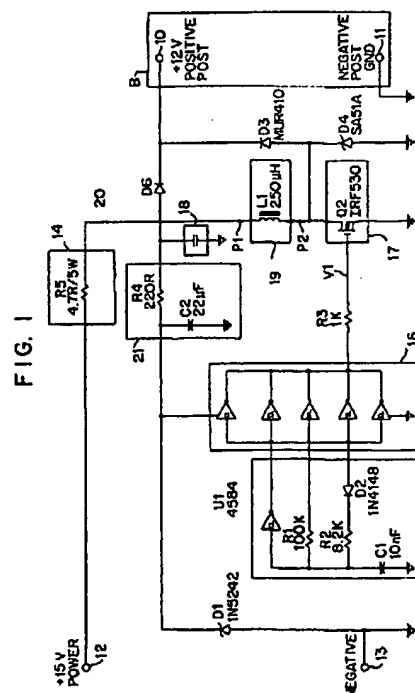
(74) 代理人 弁理士 秋本 正実

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 蓄電池充電・コンディショニング方法

(57) 【要約】

蓄電池 (B) への充電電流の供給と短電流スパイクの供給とを交互に行う蓄電池充電・コンディショニング回路であって、蓄電池のインピーダンス特性や無負荷時特性を監視しかつ処理してその蓄電池へ与える充電電圧やスパイク化電流を選択する。蓄電池のインピーダンス特性や無負荷時特性の処理は、処理装置 (5) によって行う。短電流スパイクを発生させるのに使用する回路はスイッチ (11) を開閉することによって発振器 (15) が発生するタイミング信号にตอบสนองしてインダクター (19) 等の電荷保存装置に保存された電荷を解放する。この解放電荷は蓄電池に供給される電流パルスからなる。



【特許請求の範囲】

1. 少なくとも1つの電解槽と、この少なくとも1つの電解槽の両側に接続された正、負の接続端子とを有する蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続し、上記負端子に第2コネクタを接続して実質的に一定の電圧が第1、第2コネクタの両側に加えられるようにし、一連の電流パルスが発生させ、上記第1、第2コネクタの両側に上記電流パルスを加えることからなり、上記電流パルスはその測定ピーク電圧測定値が上記一定電圧より高く、0.2 Vに電解槽個数を乗じた値より高く、かつ電解槽に1.0 Aより大きい電流を流れさせるパルスである、方法。
2. 上記各パルスを、専ら上記一定電圧に加えて供給し、上記端子の両側の電圧を上記一定電圧を下まわる電圧に降下させることが実質的にない、請求項1に記載の方法。
3. 上記パルスの、立ち上がりから立ち下がりまでの時間周期が10 msを下まわっている、請求項1に記載の方法。
4. 上記蓄電池が12 V蓄電池であり、上記各パルスが2 Aから6 Aのピーク値をもった電流を電解槽に発生させる、請求項1に記載の方法。
5. さらに、電解槽に流れる所定値の電流が発生させ、電圧ピーク値を正、負端子の両側の蓄電池抵抗によって決定する、請求項1に記載の方法。
6. 上記パルスの発生をインダクタンスコイルによって行い、またスイッチ手段を使用してこれを先ず閉じて電流をインダクタンスコイルに流しまた次いで同スイッチ手段を開いてインダクタンスコイルの電流を上記正端子へ流す、請求項1に記載の方法。
7. さらに、上記インダクタンスコイルと正端子との間にダイオードを使用して正端子から電流の逆流を防止する、請求項6に記載の方法。
8. 上記スイッチ手段がインダクタンスコイルと接地部との間に接続したトランジスタスイッチを含む、請求項6に記載の方法。
9. コンデンサを使用して、上記スイッチ手段が開いた時にインダクタンスコイルへ電流を供給する、請求項6に記載の方法。

10. さらに、上記スイッチ手段を閉じる時間を制御して電流値を所定値に制御する、請求項6に記載の方法。
11. 蓄電池を、その正、負端子の両側に接続された蓄電池充電手段を含む蓄電池用電源・充電装置の一部とし、また上記充電手段とは別体の装置において上記パルスが発生させる、請求項1に記載の方法。
12. さらに、蓄電池の正、負端子の両側の電圧を検出し、その検出電圧が蓄電池電圧よりも高い場合にのみパルスが発生させる、請求項11に記載の方法。
13. また、上記蓄電池端子の両側の電圧を用いて上記パルスが発生させる電流を得る、請求項12に記載の方法。
14. さらに、電圧パルスの発生を周期的に停止し、パルス発生停止中、蓄電池が発生する電圧と蓄電池両側の抵抗とを測定し、充電電圧を発生する手段と電流パルス発生手段とを使用し、また充電電圧の有無と値とを選択し、上記の測定した蓄電池電圧と蓄電池抵抗とに応じてパルスの有無と値とを選択する、請求項1に記載の方法。
15. 電圧ピーク値が変化しかつ正、負端子の両側の蓄電池抵抗によって決まるように電解槽を流れる所定値の電流を発生して各パルスを制御し、また蓄電池が12V蓄電池であり、かつ各パルスによって、2Aから6Aのピーク値で電解槽を流れる電流が発生させる、請求項14に記載の方法。
16. 上記測定を、まず蓄電池の両側の電圧を検出し、次いで蓄電池両側に所定電流を加え、かつその電流によって生じた電圧変化を検出することによって行う、請求項14に記載の方法。
17. 少なくとも1つの電解槽と、この少なくとも1つの電解槽の両側に接続された正、負の接続端子とを有する蓄電池の電極をコンデンショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続し、上記負端子に第2コネクタを接続して実質的に一定の電圧が第1、第2コネクタの両側に加えられるようにし、一連の電流パルスが発生させ、上記第1、第2コネクタの両側に上記電流パルスを加え、蓄電池を、その正、負端子の両側に接続された蓄電池充電手段を含む蓄電池用電源・充電装置の一部とし、また上記充電

手段とは別体の装置において上記パルスが発生させ、上記パルス発生装置が蓄電池端子の両側からの電圧を受けて上記パルスが発生する電力を得る、方法。

18. 少なくとも1つの電解槽と、この少なくとも1つの電解槽の両側に接続された正、負の接続端子とを有する蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続し、上記負端子に第2コネクタを接続して実質的に一定の電圧が第1、第2コネクタの両側に加えられるようにし、一連の電流パルスが発生させ、上記第1、第2コネクタの両側に上記電流パルスを加え、蓄電池を、その正、負端子の両側に接続された蓄電池充電手段を含む蓄電池用電源・充電装置の一部とし、さらに、蓄電池の正、負端子の両側の電圧を検出し、その検出電圧が蓄電池電圧よりも高い場合にのみパルスが発生させる、方法。

19. 少なくとも1つの電解槽と、この少なくとも1つの電解槽の両側に接続された正、負の接続端子とを有する蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続し、上記負端子に第2コネクタを接続して実質的に一定の電圧が第1、第2コネクタの両側に加えられるようにし、一連の電流パルスが発生させ、上記第1、第2コネクタの両側に上記電流パルスを加え、電圧パルスの発生を周期的に停止し、パルス発生停止中、蓄電池が発生する電圧と蓄電池両側の抵抗を測定し、充電電圧を発生する手段と電流パルスが発生する手段とを使用し、また充電電圧の有無と値とを選択し、上記の測定した蓄電池電圧と蓄電池抵抗とに応じてパルスの有無と値とを選択する、方法。

20. 少なくとも1つの電解槽と、この少なくとも1つの電解槽の両側に接続された正、負の接続端子とを有する蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続し、上記負端子に第2コネクタを接続して実質的に一定の電圧が第1、第2コネクタの両側に加えられるようにし、インダクタンスコイルを使用し、このインダクタンスコイルにおける電流通過を制御するスイッチ手段を使用し、まずこのスイッチ手段を閉じて電流をインダクタンスコイルに流しまた次いで同スイッチ手段を開いてインダクタンスコイル

の電流を上記正端子へ流す、方法。

21. 上記パルスの発生を、コンデンサーから放電される電荷を周期的に正端子へ
切換え、上記スイッチを閉じてそのコンデンサーを再充電する、請求項 1 に記載
の方法。

【発明の詳細な説明】

蓄電池充電・コンディショニング方法

本発明は1つもしくはそれ以上の電解槽からなる蓄電池を充電および／またはコンディショニングする装置に関する。本発明は、特に鉛蓄電池に関するが、必ずしも鉛蓄電池に限定されるものではない。本発明は、蓄電池の状態を監視して、供給する電荷の特性を蓄電池状態に合わせて調整する充電器として特に実施できるが、必ずしもそうした充電器に限定されるものではない。

発明の背景

鉛蓄電池の放電時には H_2SO_4 が消費されて水が発生し、その結果、電解液が弱まってしまう。蓄電池の放電が大きければ大きいほど H_2SO_4 の濃度がそれだけ低くなってしまう。放電の際には硫酸鉛 (PbSO_4) が発生し、陰極、陽極の両面に等量に付着して両方の電極を効果的にシールドかつパッシベートする。この「複硫酸塩 (double sulfate)」理論が最初に工学文献に登場して100年以上も経過している。 PbSO_4 の分子量は PbO_2 またはこの PbSO_4 から発生する Pb の分子量よりもかなり大きい。放電時には活性物質の多孔度が確実に低下する。放電プロセスにおいては電解槽の内部抵抗が PbSO_4 の発生によって増大し、また H_2SO_4 の消費につれて電解液の導電率が低下する。蓄電池の活性物質の低減がその蓄電池の容量に著しいマイナスの影響を及ぼす。

充電プロセスは放電反作用の方向を反転する。有効充電プロセスにおいて PbSO_4 は片方の電極において Pb に転化させられ、また他方の電極においては PbSO_2 に転化させられ、その両方が希硫酸電解液に接触し、こうして完全充電された電解槽の材料が回復される。

しかしながら、充電速度が重要である。 H_2SO_4 が、硫酸化される蓄電池の中にあるために極めて低い濃度である場合は、その蓄電

池は充電プロセスにおいて過熱して、蓄電池を破壊することになる。電解液の水分は H_2 と O_2 とに分解され、その O_2 は爆発を発生するおそれがある。さらには、これらの気体の発生によって電極から Pb 、 PbO_2 または PbSO_4 が遊離する可能性がある。これらの固体は蓄電池の底にスラッジとして蓄積する。時間の

経過とともに、それら固体は短絡の原因となって、蓄電池が使用不能になってしまう。

充電も、充電する蓄電池の種類に合わせて調整すべきである。電極の薄い重放電型蓄電池はその他の種類の蓄電池よりも充電度が低い。蓄電池の電荷吸収率は電極の活性物質における電解液の拡散によって決まる。電極の厚みが大きければ大きいほどそれだけ電解液拡散が遅く、また充電度が低くなる。

ガリの米国特許である、1989年10月3日付け発行の第4,871,959号、1991年付け発行の第5,063,341号、1992年1月28日付け発行の第5,084,664号、1994年1月4日付け発行の第5,276,393号には、電荷が充電電圧の中に複数のスパイクまたはパルスを含んでいる充電時に蓄電池をコンディショニングする技術が開示されている。しかしながら、ガリの上記特許は、特にパルスのピークにおける電流や電圧を含むパルスの大きさについては明確にしておらず、実際に製造した装置にガリが使用した特定技術には、電圧パルスを増大させるのに使用できる変圧器の使用が含まれるが、二次側の巻線数を増やしている点を考慮すれば、上記の電圧は、使用電流を小さくすることで増大させる。したがって実際には、米国のモータープロダクツアンドパルスチャージシステムズ (Motor Products and Pulse Charge Systems) 社が製造・販売しているガリの装置において発生させるパルスは、電圧値の大きいパルスを発生させるが、発生する電流は変圧器技術によって数ミリアンペアの値に限定される。上記米国特許のうちでも新しいものには、装置動作を、充電電圧の増減を交互に行う一方でパルスの終端に向かって徐々に降下する発振電圧をパルスが発生させるという共鳴効果で説明している。したがって蓄電

池のコンディショニング現象は電解槽の共鳴として説明されている。

実際には上記装置は蓄電池を若干コンディショニングする、したがって硫酸化量を低減させることがすでに判明しているが、効果が得られるのは比較的遅くて硫酸化蓄電池の状態に対する貴重な効果が得られるのはコンディショニングして何日もあるいは何週も経ってからである。

また、1989年6月27日付け発行のハッチングス (Hutchings) の米国特

許第4, 843, 299号には、蓄電池の電流、電圧および温度を検出して蓄電池充電プロフィールを制御するマイクロプロセッサ制御器を使用した蓄電池充電方法が開示されている。しかしながら、この米国特許には著しく硫酸化した蓄電池の硫酸化状態を低減するために蓄電池をコンディショニングする技術については開示がない。

1974年6月11日付け発行のテラー (Taylor) の米国特許第3, 816, 807号には蓄電池に供給される直流電流を、その蓄電池の充電能力に合わせて自動調整する、フィードバック制御器としてのモニター装置を使用したインピーダンス制御型蓄電池充電器が開示されている。しかしながら、この米国特許も硫酸化を低減するために蓄電池をコンディショニングする技術については開示がない。

また、1992年12月15日付け発行のササキ (Sasaki) の米国特許第5, 172, 044号には蓄電池充電は所定の充電曲線にしたがって行われることを前提として充電電流、充電電圧を制御する蓄電池充電器が開示されている。しかしながら、この米国特許にも硫酸化を低減させる技術についての開示がない。

発明の要約

本発明の1つの目的は著しく短い時間内で電極の硫酸化を低減することのできる、改善された蓄電池コンディショニング方法を提供することにある。したがって、本発明に方法における充電プロセスは、充電電流の供給と、一連の短エネルギースパイクの蓄電池への

供給とを交互に行うものであるが、この充電プロセスは結晶化 $PbSO_4$ の Pb と PbO_2 への転化を容易にし、したがって蓄電池の活性物質や電解液の濃度を回復させて、電解槽底におけるスラッジ発生を伴わないことがすでに判明している。この充電プロセスは、蓄電池の状態を周期的にチェックして充電電流と、エネルギースパイクの強さの両方を蓄電池状態に合わせてカスタム化するマイクロプロセッサによって決められる。

こうして、本発明の主目的は、前出力を回復するのに必要な電荷を最小限上まわる電荷で正常状態への各電解槽の回復を促進する方法で、放電した鉛蓄電池の電

気化学効果を回復することのできる蓄電池充電器を提供することにある。

本発明の別の目的は、蓄電池の構造とその状態の両方によって決まる電荷を收容する蓄電池の能力に適正な方法で充電電流の供給と一連のエネルギースパイクの供給とを交互に行う充電方法を提供することにある。

本発明のさらに別の目的は、所定時点で充電器が検知する蓄電池の放電状態と内部抵抗状態とにしたがってその充電特性を変更することのできる蓄電池充電器を提供することにある。

本発明のまた別の目的は、硫酸化した鉛蓄電池の活性物質を容易に回復できる蓄電池充電器を提供することにある。

本発明の第1実施例によれば、少なくとも1つの電解槽と、この少なくとも1つの電解槽の両側に接続された正、負の接続端子とを有する蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続し、上記負端子に第2コネクタを接続して実質的に一定の電圧を第1、第2コネクタの両側に加え、一連の電流パルスが発生させ、上記第1、第2コネクタの両側に上記電流パルスを加え、上記電流パルスは、その測定ピーク電圧測定値が上記一定電圧より高く、0.2Vに電解槽個数を乗じた値より高く、かつ電解槽に1.0Aより大きい電流を流れさせるパルスである、方法が提供される。

装置において、蓄電池充電とエネルギースパイク化とのプロセス全体は制御回路によって決められる。この制御回路は、蓄電池状態の周期的監視と、蓄電池の現在状態に適した充電方法とエネルギースパイク化方法との選択と実効とを決めるマイクロプロセッサからなる。このマイクロプロセッサの回路は蓄電池の電圧と蓄電池の内部抵抗とを判定し、蓄電池への、エネルギースパイク供給と、本発明の上記目的を達成するのに適正な充電電流の供給とを交互に行うパターンを選択する。

上記マイクロプロセッサは、低電圧、高抵抗の状態（蓄電池の硫酸化を示す）を検知すると、蓄電池への、低電流のパルスの供給と急激、強力なエネルギースパイクの供給とを交互に行わせる。そのスパイクの強さは蓄電池の状態に合わされることになる。上記エネルギースパイクは蓄電池電圧を1V乃至20Vのオー

バーシュート範囲内でオーバーシュートさせることができる。充電電流とエネルギースパイクとは充電プロセスを通じて交互に供給される。

また、マイクロプロセッサが低電圧、低内部抵抗状態（著しい硫酸化のない放電を示す）を検知すると、装置は蓄電池に主として最大許容電流のブロックを充電する。この充電プロセスにおいては、急激、弱いエネルギースパイクも短時間供給され、そのスパイクの強さは蓄電池状態に合わされることになる。

すべての充電プロセスでは、蓄電池が受容できる電荷の供給が行われる。この応答的充電方法によって蓄電池内に積極的なガス抜きが起こらないことが保証される。

多くの充電器では、ガス抜き電圧に達すると充電から浮動充電に切り換えられる。これらの充電器では蓄電池の充電が十分に行えず、このため、ガス抜き電圧においてその容量が完全に回復されない。この充電プロセスでは、蓄電池の構造と充電状態との関数であるそれ自体の自然吸収率で蓄電池が電流を受容することを可能にする一定電圧電荷が供給される。このプロセスは完全に充電された蓄電池において起こる。

本発明によれば、リチウム蓄電池において起こる不動態層が除去される。

本発明では、充電プロセスにおいて起こる蓄電池過熱（およびその結果としての破壊）が防止される。従来の蓄電池充電器は、蓄電池電圧をそれらの「キュー」として用いており、また硫酸化された蓄電池では、その硫酸化と、電極を包囲する極めて非効率の停滞二重層との相乗効果によって充電プロセスが極めて非効率的となり、その結果として熱が発生してしまう。蓄電池が温度上昇すると、電圧は低下して、最終的に蓄電池の電解液が沸騰するまで充電器にさらに電流を供給する。電解液は蓄電池が機能しなくなるまで蒸発する。これは特に、新しい「保守不要」の蓄電池に関連している。こうした蓄電池においては蒸発電解液を逃がすベントが設けられているが、一般には、電解槽にアクセスして電解液を補充する方法がない。

本発明によれば、停滞層が低減され、二重層の効率が改善される。それら層は両方とも電極を包囲している。蓄電池のこれらの層においてはイオン交換が起こ

る。

図面の簡単な説明

図1は鉛蓄電池の取り付けられる蓄電池充電・再コンディショニング装置となる回路の概略図、

図2はスイッチへの入力電圧V1を示す電圧対時間のグラフ、

図3は第2インジケータの部位C1におけるインダクター電流のグラフ、

図4は部位C1における電圧対時間のグラフ、

図5、図6、図7は図2、図3、図4にそれぞれ対応しており、スイッチの開時間をより長くすることによる増大電流パルスの発生を示しており、

図8は図1に類した回路図であって、別体の蓄電池電源・充電装置において蓄電池をコンディショニングするのに利用する改造された回路を示しており、

図9は図1の装置に若干類似している装置を示すブロック図であって、この装置においては充電電流の有無と値と、電流パルスとを制御するマイクロプロセッサ制御器を含んでおり、

図10は図1のインダクターコイル装置に替わるものとして提案され、コンデンサー電源が発生させるパルスを使用する回路の概略図、である。

すべての図を通じて、同様の部品は同様の参照文字で示す。

好適実施例の詳細な説明

以下に添付図面をもとに本発明を詳細に説明する。

まず図1について説明する。この図は蓄電池を充電、コンディショニングする回路を示しており、その蓄電池の正、負端子を参照符号10、11でそれぞれ示す。この回路は当該技術関係者によく知られた適当な方法で端子10、11に接続できる。

上記回路は正電源端子12と負電源端子13とを有する電源を有する。この電源には、ソーラーエネルギー使用を含む、当該技術関係者によく知られた適当な電源を用いることができる。別体回路の電源は整流、ろ波されて端子12、13の両側に約16Vの直流電圧を供給する。この正電圧は、抵抗R5からなる充電電流制御装置14を通じて接続され、ダイオードD6を通じて正端子に加えられ

る。上記充電電流制御装置 14 はしたがって電流供給を制限し、従来の方法で蓄電池を充電するための細流充電電流を供給する。

上記蓄電池充電装置に加えて、直流細流充電電圧に加えて電流パルスを入力するコンディショニングパルス発生装置も設けられる。このパルス発生回路は所定周波数および所定パルス幅のタイミングパルスを発生する発振器 15 も含んでいる。この発振器からのパルスはバッファ回路 16 に供給される、このバッファ回路は発振器およびバッファからの出力が部位 V1 において路線に出るようにそのパルスを増幅かつ整形する。出力パルスは図 2 のように時点 T1 で立ち上がり、時点 T2 で立ち下がる方形波である。第 2 パルスも図 2 に示され、図示のように第 1 パルスと第 2 パルスとの時間間隔は

発振器 15 の発振周波数によって決まる。

発振器とバッファは当該技術関係者にはよく知られているので、ここでは詳述しない。発振器 15 とバッファ 16 の構成部分を図 1 に示すが、当該技術関係者であればこれらの装置を通常の技術を用いて適当な部品数値で作成できる。

パルス発生回路はさらにスイッチ 17 を含んでおり、このスイッチはトランジスタスイッチであって、部位 V1 のパルスの立ち上がり立ち下がりによってそれぞれ閉じられたり、開かれたりする。このパルス発生回路はまた電源コンデンサとダイオード D3 も含んでいる。上記スイッチ 17 にはインダクターコイル 19 が直列接続されているので、このスイッチが閉じると、電流がインダクターコイル 19 を通じて電源から接地部（大地電位）へ流れ得る。電源線路 20 に電源コンデンサ 18 が接続しているので、インダクターコイルに給電するのに十分な電流が得られ、むしろこの電流は充電電流制御抵抗 14 によって制限される。

インダクターコイルの片側における部位 P2 はダイオード D3 を通じて正端子 10 に接続されている。このダイオード D3 は、蓄電池端子に接続された線路 20 の上の電圧より部位 P2 の電圧が低い場合に正端子から部位 P2 へ戻る線路に電流が流れるのを防ぐものである。

電圧フィルター 21 が設けられていて制御回路に対する電圧を制御する。その

電圧はさらにダイオードD 1によって安定化される。

装置使用時に、発振器1 5とバッファ1 6とにより図2に示す方形波パルスが発生させられる。こうして、このパルスの立ち上がり時点T 1においては、トランジスタスイッチ1 7が閉じられて、電流をC 2に示す定増電流パルスとしてインダクターコイル1 9へ流し、この増大電流C 2は時点T 1から時点T 2にかけて連続的にかつ徐々に増大し、時点T 2においてインダクターコイル1 9への電流が最大電流C 3からゼロへと徐々に減少する。時点T 2の電圧を図4に示す。スイッチ1 7が閉じられる時点T 1において、電圧

は、電源電圧V BからV 0に示すゼロへ直ちに降下する。スイッチが時点T 2に開かれると、電圧はV 0からピーク電圧V Pへと急速に上昇する。この電圧上昇は、部位P 2からダイオードD 3を通じて蓄電池端子へ到るインダクターコイル1 9からの給電によって起こる。スイッチ1 7の開きとインダクターコイル1 9のインダクタンスとによって、こうして、インダクターが発生する電流は電流パルスとして蓄電池の両側に供給される。インダクターコイルによって部位P 2において発生した電流の値は、スイッチの開時点T 2にインダクターコイルを流れる電流である電流C 3に等しい。こうして電流パルスが蓄電池端子へ加えられて蓄電池に流れると、蓄電池両側の電圧は、蓄電池両側のインピーダンスによって決まる電圧にまで急昇する。なお、部位P 2と接地部との間の唯一インピーダンスは蓄電池のインピーダンスである。

図5、図6、図7は、時点T 3のパルスの立ち上がりとT 4の立ち下がりとの間の時間が長くなるように発振器1 5を改造していることを除いて図2、図3、図4と同じステップを示している。その改造によって、電流傾斜C 4はより長い時間をかけて最大値C 5まで昇り、ピーク電圧V P 1がパルスの幅差に比例した分だけピーク電圧V Pより高くなる。このため、パルスの長さが2倍になると、ピーク電流C 5はピーク電流C 3の2倍となり、その結果、蓄電池インピーダンスが一定としてピーク電圧V Pの2倍のピーク電圧が発生する。

図4、図7に示すように、電流パルスはピーク値から、蓄電池端子両側の直流電圧まで急速に降下復帰し、電圧が蓄電池端子両側の直流電圧以下に降下させら

ることがない。これは、電流パルスが直流電流に加えてピークとして加えられた正電流によって発生させられ、したがってパルスは、パルス電流の急減によって、充電装置が発生させた直流電流にまで減少復帰する。パルスの形状を観察すれば解るようにパルスは最初に急減し、これに続いて緩減する。

トランジスタスイッチが開くと、インダクターはそのトランジ

スタスイッチが開く直前と同じ電流を維持する。しかしながら、この場合、電流には別の経路がなければならない。ここで、インダクター両側の電圧が新しい経路のインピーダンスによって決まる。このインピーダンスは抵抗部分と誘導部分とを有する。抵抗部分は、蓄電池の抵抗とリード線の抵抗とによって決まる。また誘導部分は、リード線のインダクタンスと蓄電池電解液の限定応答速度とによって決まる。

こうした理由で、電圧は最初比較的高い値まで上昇し、次に約 50 ns 経過後にリード線インダクタンスの効果と電解液の限定応答の効果とが消滅し始めて電流制限が緩み、これが電圧降下として現われる。こうして、安定に必要な初期時間約 200 ns 経過後は、電圧が蓄電池の抵抗のみによって決まり、インダクター電流が減少するのと同様に直線降下する。

代表的な装置においては、オーバーシュート電圧はパルス電流 1 A 毎に約 1 V である。時点 T_2 のパルスの立ち上がり時点 T_5 までの総減少時間は約 100 から 300 ms である。また時点 T_1 と T_6 との間の繰返し時間は約 400 から 700 ms である。さらにパルスの初期立ち上がりからピークまでの過渡時間は約 30 から 100 ns である。また初期立ち上がりから時点 T_7 における急減の終わりまでの時間は約 200 から 300 ns である。

実際には電流パルス選択は、 12 V 蓄電池装置の場合で 1 A から 6 A の範囲の電流が得られるように行われる。 12 V 蓄電池は6つの電解槽を有する。なお、ここで述べる電圧と電流は、より多くのあるいはより少ない電解槽を有する蓄電池がより大きいあるいはより小さい電圧出力を出すように変えられる。 12 V 装置では、 1 A から 6 A の範囲の電流パルスを供給すると、蓄電池電極の固有のインピーダンスを決める蓄電池電極の硫酸化程度によって決まる 5 V から 80 V の

範囲の電圧が端子の両側に発生する。一般的には、パルス電流の選択は、極めて高い硫酸化程度によってインピーダンスが特に高い状況ではより小さい電流パルスを選択しなければならな

いように80Vを下まわる電圧を維持するように行われる。また、硫酸化がより低いあるいは本発明の装置の作用によってすでに低減されている状況においては、端子両側の電圧パルスを好ましくは5Vより大きい十分なレベルに維持するために電流パルスを6Aまで増大させることができる。本発明の装置のパルスの作用については十分に説明していないが、高エネルギーパルスによって電極表面の硫酸塩の結晶化が低減させられる、と信じられる。この結晶化は高エネルギーパルスによって低減させられ、電解液分解の原因となる高エネルギーが蓄電池へ供給されない。さらに、狭幅、高エネルギーのパルスを加えることによって、電流が流れることなくまた熱エネルギー供給が進行することなく電解液や蓄電池電極におけるイオンがある程度まで継続励起されるので破壊気体の発生や電解液の沸騰を回避することができるという蓄電池電極の「メモリー」効果があると信じられる。

ここで図8に関連して説明すると、この図は蓄電池Bの端子10、11の両側に接続された別体の充電装置25と使用する改造された回路を示している。したがって、コンディショニング回路は、充電装置から完全に隔離しており、蓄電池端子の両側に取付けただけの追加要素として適用される。したがって、コンディショニング回路は比較的小さくかつ自蔵型にできる。したがって車両用充電装置の例においては、コンディショニング回路は車両の充電装置のオールタネータやレギュレータからまた蓄電池からも隔離した要素として取り付けることができる。したがってこの別体要素は蓄電池端子の両側に簡単に取り付けられ、かつ既存の車両に改造追設して蓄電池のコンディショニングを進行させることができる。したがって、図8の装置の回路は、別体の電源を必要とせずかつ、インダクターコイル19においてパルスが発生させるのに必要に応じて蓄電池から電力を簡単に受けることができるように改造されている。さらには、この回路はその改造要素として電圧検知回路26を含む。この回路はツエナーダイオードD2を使用して

、従来の蓄電池電圧を越える

ダイオードの両側の電圧に応答してトランジスタスイッチQ 1 を閉じる。こうして、この電圧検知回路 2 6 は充電装置 2 5 からの過剰電圧の発生に応動してパルス発生回路が充電装置が動作した時にだけ作動するようになっている。電圧が蓄電池電圧まで降下すると、トランジスタスイッチQ 1 が開いて発振器 1 5 への入力を停止させる。

ここで図 9 に関連して説明すると、この図は改造した装置のブロック図であって、図 1 に示す装置の改良版である。この改良版は電源装置 1 と、直流電圧調整装置 2 と、パルス発生装置 3 と、蓄電池検知装置 4 とから構成されている。蓄電池検知装置 4 からの出力はマイクロプロセッサ制御器 5 に供給され、このマイクロプロセッサ制御器 5 が蓄電池の状態に検出に応じてパルス発生装置 3 と直流電圧調整装置 2 の制御を起動する。

上記電源装置 1 はもちろん従来型のもので、当該技術関係者にはよく知られているものである。また電圧調整装置 2 も従来型のものであって、マイクロプロセッサによって制御されて 4 V から 6 V の電圧と、0. 5 A から 1 0 A の電流を発生させる。パルス発生装置 3 は前述のように 2 A から 6 A の間で可変の電流値で前述のように電流パルスが発生させるようになっている。

蓄電池検知装置は、代表的には約 2、3 分に 1 回という周期でマイクロプロセッサによって作動させられる。このようにマイクロプロセッサは直流電圧調整装置 2 とパルス発生装置 3 とを作動して、蓄電池検知装置が作動して蓄電池の状態を検知する間一時的に作動を停止する。これをまず無負荷状態の蓄電池の両側の電圧を検知して行い、次いで所定値の電流を蓄電池端子の両側に加えてその蓄電池のインピーダンスを検出する。代表的には、その電流は約 1 A であり、これは一定電流源から蓄電池端子の両側に供給されて蓄電池両側の電圧上昇を、またしたがって蓄電池のインピーダンスを、検出するのに使用される。

マイクロプロセッサは直流電圧調整装置 2 からの充電電圧の有無

と値とを、また蓄電池に加えられる、パルス発生器 3 からの電流パルスの有無と

値とを選択するための参照用テーブルをもっている。参照用テーブルの1例を下に示す。

プログラム分岐決定テーブル

(無負荷時の蓄電池電圧を基準とする)

<u>蓄電池電圧</u>	<u>充電電流</u>	<u>分岐先</u>
4 V	5 A	充電
5 V	5 A	充電
6 V	5 A	充電
7 V	6 A	充電
8 V	7 A	充電
9 V	8 A	充電
10 V	10 A	充電
11 V	10 A	充電とパルス
12 V	10 A	充電とパルス
13 V	6 A	充電とパルス
14 V	1 A	浮動パルス
15 V	0.4 A	浮動パルス
16 V	0.2 A	浮動パルス

パルス電流判定テーブル

<u>インピーダンス (相対単位)</u>	<u>パルス電流</u>
1	無パルス
2	2 A
3	2 A
4	3 A
5	4 A
6	4 A
7	5 A
8	6 A
9	6 A

したがって、一般的には、図9に示す改造装置は蓄電池の状態を監視し、その蓄電池の状態に応じて充電電圧だけまたはパルスだけ、あるいはその両方を供給

する。さらに、充電電圧の値および充電パルスの値を蓄電池に状態に忠実に対応して制御して蓄電池をコンディショニングし、かつ完全充電状態まで充電するのに最良の効果をもたらす。

蓄電池に接続するとマイクロプロセッサは蓄電池電圧と蓄電池インピーダンスとを判定する。これらの状態に応じて、プログラムが最適充電電流と電圧限度とを見つけだす。蓄電池電圧がその限度に達し、かつ蓄電池インピーダンスが高い場合は、マイクロプロセッサが蓄電池へのパルス供給を開始させる。蓄電池インピーダンスが高ければ高いほどそれだけ高いパルス電流を使用する。蓄電池電圧、充電電流、パルス電流および蓄電池インピーダンス等のすべての変数の値がプログラムの参照用テーブルに格納されている。パルス供給は蓄電池インピーダンスが低レベルに下降するまで続行する。そして、蓄電池が完全に充電されると制御が浮動モードに切り換る。蓄電池がまだ更なる充電を必要としている場合、装置は充電を続行する。浮動モードでは、充電電圧は13.8Vまで下げられるので充電電流が実際には存在せず、約1Aの弱いパルスが供給される。インピーダンスが非常に低い場合は、浮動パルスを停止させることができる。インピーダンスは所定電圧に達するまで電流値を段階的に増大させることによって測定できる。上掲のインピーダンステーブルにはそうした技術が使用されており、リストにある値は単に、電圧に達するのに必要な所定電流値の段階数によって決まる相対値または任意値である。すでに判明していることであるが、パルス使用 (pulse operation) は充電済みの蓄電池をコンディショニングする場合に最良の効率を示し、またしたがって蓄電池電圧が11Vに達した時にのみパルス使用が開始する。浮動パルスは低レベルあるいは弱いパルスのみをもたらす、これによって蓄電池の最も効率的な最終コンディショニングが行われる一方で最大電解液転化まで充

電を行われることがすでに判明している。

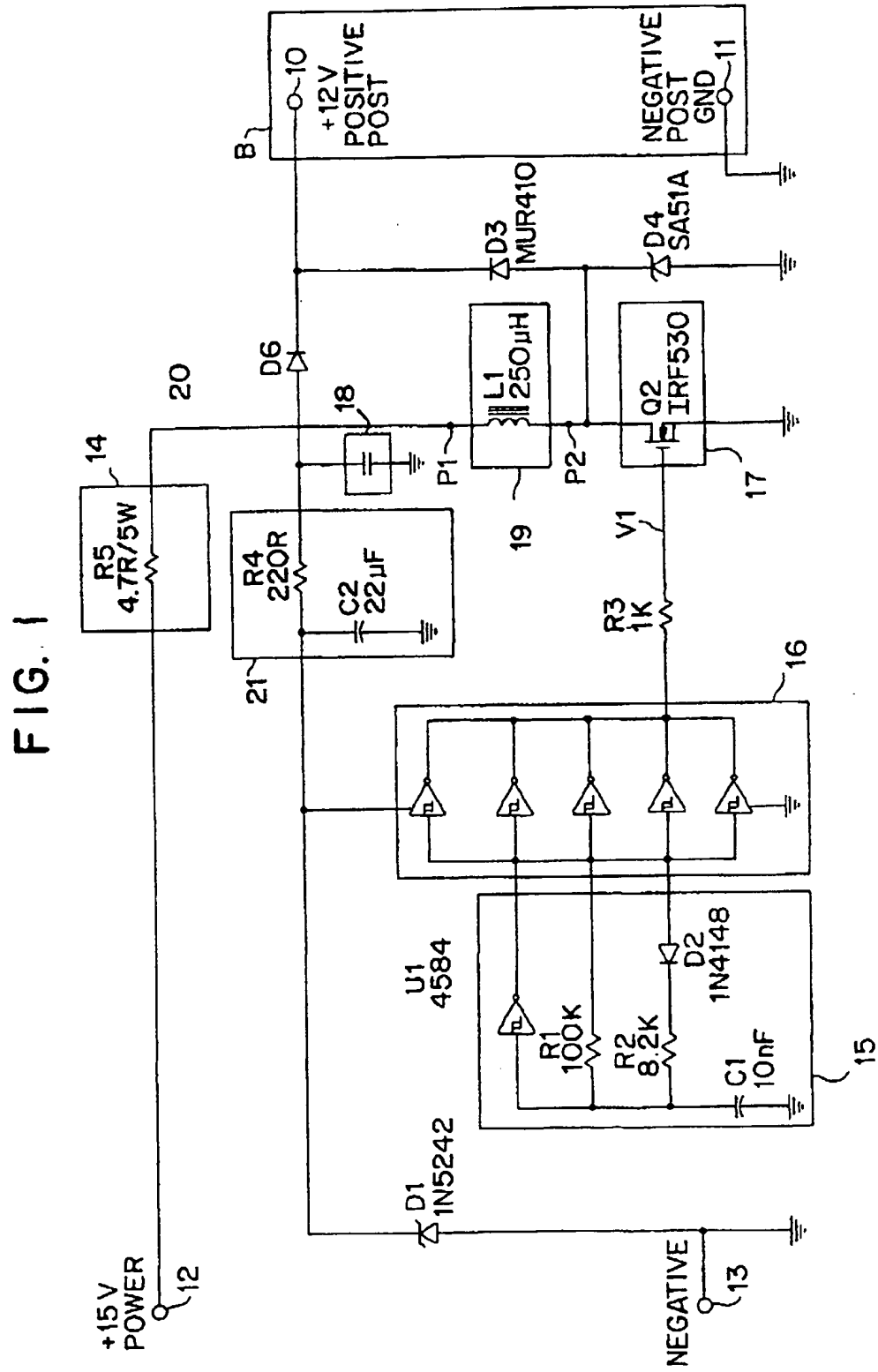
ここで図10に関連して説明すると、この図は蓄電池に注入するパルスを発生する改造された回路を示している。この改造回路においては、パルス発生は、抵抗Rを通じて充電されるコンデンサーCにおいて行われる。図1に示すように発

振器で作動されるトランジスタスイッチSWの動作すは繰返して閉じ、コンデンサーから蓄電池へと電荷を電圧パルスとして解放することである。

通常状態においては、スイッチSWは開いており、コンデンサーCは蓄電池電位より高い電圧を限流抵抗R経由で充電される。コンデンサーが充電されると、スイッチSWが閉じて、コンデンサーが蓄電池へ電荷を解放できる。このようにして、急速電圧パルスが蓄電池へ供給される。このプロセスは約8000～10,000サイクル/秒の速度で反復する。

本発明は上述のように各種改造が可能であり、また後掲の請求の範囲の精神と範囲内でしかもかかる精神と範囲とを逸脱することなく多数の大きく異なった態様で実施できるので、本明細書に含まれるすべての事項は限定的な意味でなく単に説明に供されたとして解釈さるべきである。

【图1】



【图2】



FIG. 2

【图3】



FIG. 3

【图4】

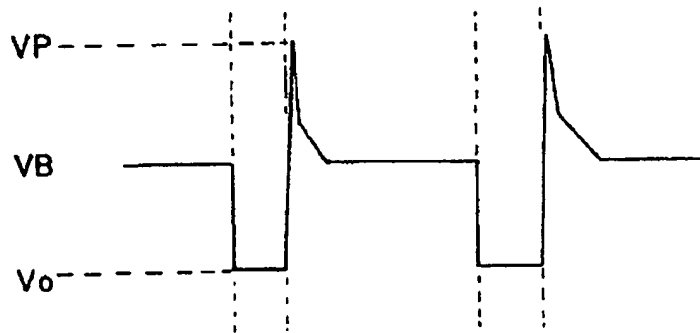


FIG. 4

【图5】

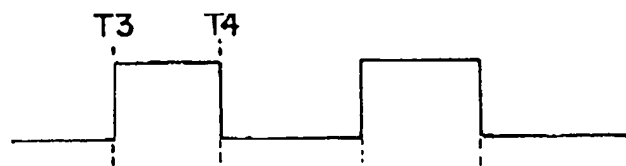


FIG. 5

【图6】

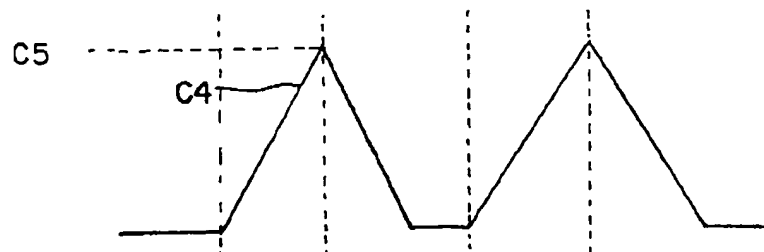


FIG. 6

【図7】

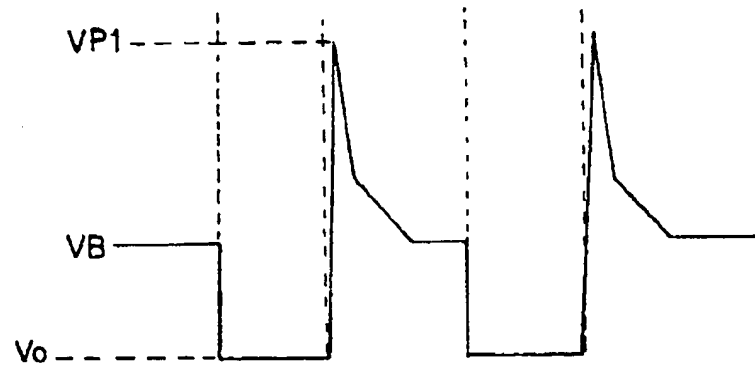
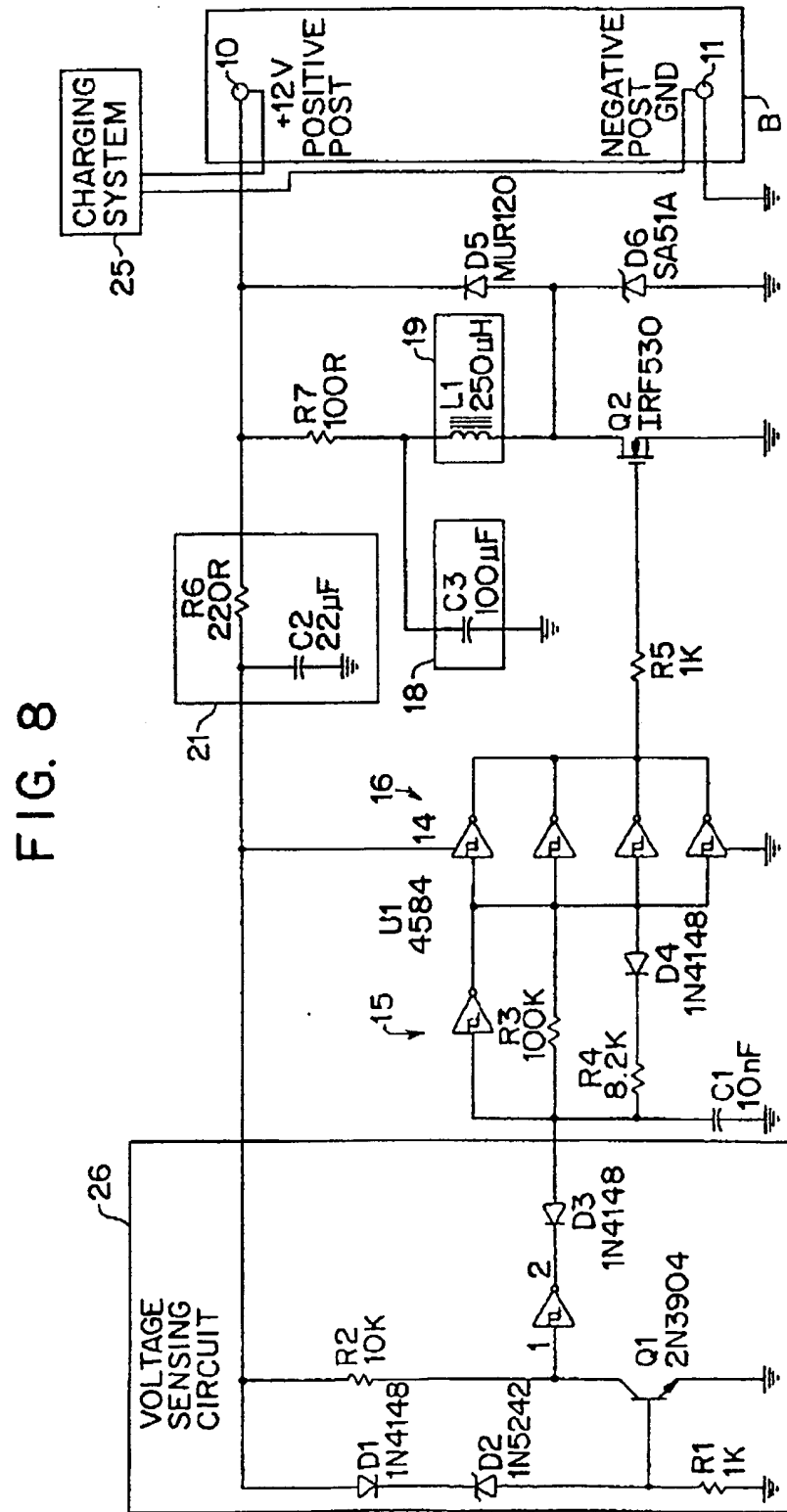
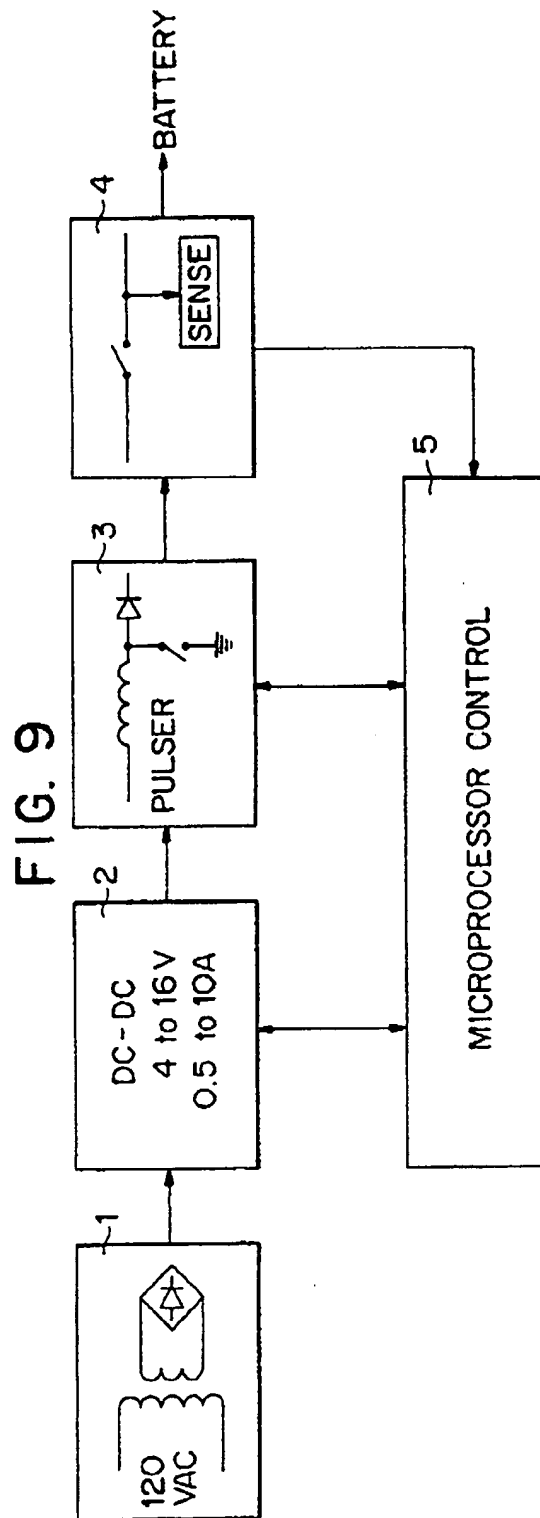


FIG.7

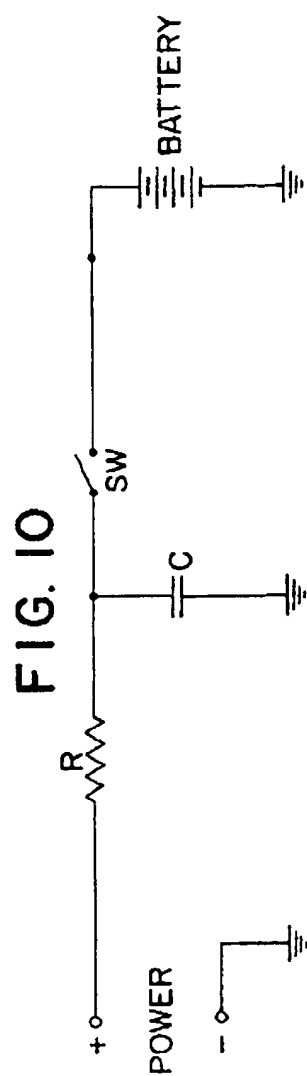
【图 8】



【图9】



【图 10】



【手続補正書】特許法第184条の8第1項

【提出日】1997年1月22日

【補正内容】

請求の範囲

1. 正端子(10)と、負端子(11)と、少なくとも1つの電解槽とを有する蓄電池(B)の電極をコンディショニングする方法であって、

上記正端子に第1コネクタを接続するステップと、

上記負端子に第2コネクタを接続するステップと、

上記正、負端子の両側に実質的に一定の電圧を加えるステップと、

一連の電流パルス(C2)を発生させるステップであって、インダクタンスコイルを設け、

インダクタンスコイルにおける電流の通過を制御するスイッチ手段を設け、

まず上記スイッチ手段を閉じてインダクタンスコイルに電流を流し、次いで同スイッチ手段を開いてインダクタンスコイルに保存された電流を上記の一連の電流パルスとして出流させることを繰返すステップと、

測定ピーク電圧値が上記一定電圧を上まわっており、蓄電池に1.0Aを越える電流を流れさせ、また立ち上がりから立ち下がりまでの時間周期が10msを下まわっているパルスを上記正、負端子の両側に加えるステップとからなる方法。

2. 上記各パルスを専ら上記一定電圧に加えて供給しても、上記端子の両側の電圧を上記一定電圧を下まわる電圧に実質的に降下させることがないように各パルス进行处理する、請求項1に記載の方法。

3. 上記蓄電池が12V蓄電池であり、上記各パルスが2Aから6Aのピーク値をもった電流を発生させる、請求項1に記載の方法。

4. 所定値の電流を発生させて電解槽に流し、電圧ピーク値が変化しかつ正、負端子の両側の蓄電池抵抗によって決定されるように各パルスを制御するステップをさらに含む、請求項1に記載の方法。

5. 上記蓄電池端子の両側の電圧を用いて上記パルスを発生させる電流を得るこ

とを含む、請求項12に記載の方法。

6. さらに、電圧パルスの発生を周期的に停止するステップと、パルス発生の停止中、蓄電池が発生する電圧と蓄電池両側の抵抗とを測定するステップとを含み、上記の測定した蓄電池電圧と蓄電池抵抗とに応じてパルスの有無と値とを選択する、請求項1に記載の方法。

7. 蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、蓄電池の正、負端子に接続するステップと、

上記正、負端子の両側に実質的に一定の電圧を加えるステップと、

上記正、負端子の両側の電圧を検出するステップと、

上記検出電圧が蓄電池電圧を上まわる場合にのみ一連の電流パルスを発生させるステップであって、

インダクタンスコイルを設け、

インダクタンスコイルにおける電流の通過を制御するスイッチ手段を設け、

蓄電池端子両側の電圧を用いてインダクタンスコイルにおける電流の通過を制御し、

まず上記スイッチ手段を閉じてインダクタンスコイルに電流を流し、次いで同スイッチ手段を開いてインダクタンスコイルに保存された電流を上記の一連の電流パルスとして出流させることを繰返すステップと、

測定ピーク電圧値が上記一定電圧を上まわっており、蓄電池に1.0Aを越える電流を流れさせ、また立ち上がりから立ち下がりまでの時間周期が10msを下まわっているパルスを上記正、負端子の両側に加えるステップとからなる方法。

8. 正端子(10)と、負端子(11)と、少なくとも1つの電解槽とを有する蓄電池(B)の電極をコンディショニングする装置であって、

装置を上記正端子に接続する第1コネクタと、

装置を上記負端子に接続する第2コネクタと、

上記正、負端子の両側に実質的に一定の電圧を加える電源(12)と、

測定ピーク電圧値が上記一定電圧を上まわっており、蓄電池に1.0Aを越

える電流を流れさせ、また立ち上がりから立ち下がりまでの時間周期が10msを下まわっているパルスであって、上記第1、第2コネクタによってを上記正、負端子の両側に加えられる一連の電流パルス(C2)を発生させる手段とからなっており、この手段が

インダクタンスコイル(19)と、

インダクタンスコイルにおける電流の通過を制御するスイッチ手段(17)と、

上記スイッチ手段を閉じてインダクタンスコイルに電流を流し、次いで同スイッチ手段を開いてインダクタンスコイルに保存された電流を上記の一連の電流パルスとして出流させる手段(15、16)とを含んでいる、装置。

9. 上記一連の電流パルスを発生する上記手段が、上記一定電圧に加えて全体的に供給されても上記各パルスが、上記端子の両側の電圧を上記一定電圧を下まわる電圧に実質的に降下させることがないように各パルス进行处理する手段を含んでいる、請求項8に記

載の装置。

10. 上記蓄電池が12V蓄電池であり、上記各パルスが2Aから6Aのピーク値をもった電流を発生させる、請求項8に記載の装置。

11. 上記一連の電流パルスを発生する上記手段が、所定値の電流を発生させて電解槽に流し、電圧ピーク値が変化しかつ正、負端子の両側の蓄電池抵抗によって決定されるように各パルスを制御する手段を含んでいる、請求項8に記載の方法。

12. 上記一連の電流パルスを発生させる手段が、

上記正、負端子の両側の電圧を検出する手段と、

その検出電圧が蓄電池電圧を上まわる場合にのみパルスを発生する手段と、
からなる、請求項8に記載の装置。

13. 上記一連の電流パルスを発生させる上記手段が、上記蓄電池端子の両側の電圧を用いて上記パルスを発生させる電流を得る手段を含んでいる、請求項8に記載の方法。

14. さらに、電圧パルスの発生を周期的に停止する手段と、

パルス発生時の停止中、蓄電池が発生する電圧と蓄電池両側の抵抗とを測定する手段とを含み、上記の充電電圧の値のパルスの値と、測定した蓄電池電圧と蓄電池抵抗とに応じて選択する、請求項8に記載の装置。

本発明の第1実施例によれば、正端子と、負端子と、少なくとも1つの電解槽とを有する蓄電池の電極をコンディショニングする方法であって、上記正端子に第1コネクタを接続するステップと、上記負端子に第2コネクタを接続するステップと、上記正、負端子の両側に実質的に一定の電圧を加えるステップと、一連の電流パルスを発生させるステップであって、インダクタンスコイルを設け、インダクタンスコイルにおける電流の通過を制御するスイッチ手段を設け、まず上記スイッチ手段を閉じてインダクタンスコイルに電流を流し、次いで同スイッチ手段を開いてインダクタンスコイルに保存された電流を上記の一連の電流パルスとして出流させることを繰返すステップと、測定ピーク電圧値が上記一定電圧を上まわっており、蓄電池に1.0 Aを越える電流を流れさせ、また立ち上がりから立ち下がりまでの時間周期が10 msを下まわっているパルスを上記正、負端子の両側に加えるステップとからなる方法が提供される。

装置において、蓄電池充電とエネルギースパイク化とのプロセス全体は制御回路によって決められる。この制御回路は、蓄電池状態の周期的監視と、蓄電池の現在状態に適した充電方法とエネルギースパイク化方法との選択と実行とを決めるマイクロプロセッサからなる。このマイクロプロセッサの回路は蓄電池の電圧と蓄電池の内部抵抗とを判定し、蓄電池への、本発明の上記目的を達成するのに適正な充電電流の供給とエネルギースパイクの供給とを交互に行うパターンを選択できる。

上記マイクロプロセッサは、低電圧、高抵抗の状態（蓄電池の硫酸化を示す）を検知すると、蓄電池への、低電流パルスの供給と急激、強力なエネルギースパイクの供給とを交互に行わせる。そのスパイクの強さは蓄電池の状態に合わされることになる。上記エネルギースパイクは蓄電池電圧を1 V乃至20 Vのオーバershoot範囲内でオーバershootさせることができる。充電電流とエネルギー

パイクとは充電プロセスを通じて交互に供給される。

また、マイクロプロセッサが低電圧、低内部抵抗状態（著しい硫酸化のない放電を示す）を検知すると、装置は蓄電池に主として最大許容電流のブロックを充電する。この充電プロセスにおいては、急激、弱いエネルギースパイクも短時間供給され、そのスパイクの強さは蓄電池状態に合わされることになる。


すべての充電プロセスでは、蓄電池が受容できる電荷の供給が行われる。この応答的充電方法によって蓄電池内に積極的なガス抜きが起こらないことが保証される。

多くの充電器では、ガス抜き電圧に達すると充電から浮動充電に切換えられる。これらの充電器では蓄電池の充電が十分には行えず、このため、ガス抜き電圧においてその容量が完全に回復されない。この充電プロセスでは、蓄電池の構造と充電状態との関数であるそれ自体の自然吸収率で蓄電池が電流を受容することを可能にする一定電圧電荷が供給される。このプロセスは完全に充電された蓄電池において起こる。

本発明によれば、リチウム蓄電池において起こる不動態層が除去される。

本発明では、充電プロセスにおいて起こる蓄電池過熱（およびその結果としての破壊）が防止される。従来の蓄電池充電器は、蓄電池電圧をそれらの「キュー」として用いており、また硫酸化された蓄電池では、その硫酸化と、電極を包囲する極めて非効率の停滞二重層との相乗効果によって充電プロセスが極めて非効率となり、その結果として熱が発生してしまう。蓄電池が温度上昇すると、電圧は低下して、最終的に蓄電池の電解液が沸騰するまで充電器にさらに電流を供給する。電解液は蓄電池が機能しなくなるまで蒸発する。これは特に、新しい「保守不要」の蓄電池に関連している。こうした蓄電池においては蒸発電解液を逃がすベントが設けられているが、一般には、電解槽にアクセスして電解液を補充する方法がない。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/CA 95/00670
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC6: H02J 7/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC6: H02J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3963976 A (W.H. CLARK), 15 June 1976 (15.06.76), see the whole document	1,2,4,11,12, 18,21
Y	--	3,5,13-16,19
X	US 3629681 A (DAVID GURWICZ), 21 December 1971 (21.12.71), column 1, line 50 - column 3, line 62	1,2,4,6-10, 17,20
Y	--	5,13-16,19
Y	US 5063341 A (CARL E. GALI), 5 November 1991 (05.11.91), column 1, line 41 - column 2, line 6	3
	--	
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 February 1996		10.04.96
Name and mailing address of the ISA.  European Patent Office, P.O. 5818 Patentlaan 2 NL-2240 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Håkan Sandh

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CA 95/00670

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0593196 A2 (GNB BATTERY TECHNOLOGIES INC.), 20 April 1994 (20.04.94), column 4, line 55 - column 5, line 32 --	14,15,16,19
Y	WD 9119343 A1 (RYDBORN, STEN, AKE, OLAUS), 12 December 1991 (12.12.91), page 2, line 19 - page 5, line 26 --	14-16,19
A	US 4568869 A (MERRILL E. GRAHAM, JR.), 4 February 1986 (04.02.86), column 1, line 64 - column 2, line 29 --	1-21
A	EP 0336381 A2 (HABRA ELEKTRONIK GMBH), 11 October 1989 (11.10.89), column 2, line 31 - line 51 -- -----	5,14-16,19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

05/02/96

I. national application No.

PCT/CA 95/00670

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3963976	15/06/76	NONE	
US-A- 3629681	21/12/71	GB-A- 1301852	04/01/73
US-A- 5063341	05/11/91	AU-A- 9169491	20/05/92
		EP-A, A- 0519052	23/12/92
		WO-A- 9207404	30/04/92
EP-A2- 0593196	20/04/94	NONE	
WO-A1- 9119343	12/12/91	AU-A- 7961991	31/12/91
		DE-T- 4191204	01/04/93
		GB-A, B- 2260453	14/04/93
		SE-B, C- 468615	15/02/93
		SE-A- 9001900	29/11/91
		US-A- 5329218	12/07/94
US-A- 4568869	04/02/86	NONE	
EP-A2- 0336381	11/10/89	DE-A- 3811371	19/10/89
		JP-A- 2037674	07/02/90
		US-A- 4947124	07/08/90

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, UG, UZ, VN